Requested document: JP11133204 click here to view the pdf document

PLASTIC LENS WITH HARDENED FILM							
Patent Number: Publication date: Inventor(s): Applicant(s): Requested Patent: Application Number: Priority Number(s): IPC Classification: EC Classification: Equivalents:	1999-05-21 IRIYOU TAKEAKI; MIYASHITA KAZUNORI; KINOSHITA ATSUSHI SEIKO EPSON CORP						
Abstract							
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the plastic lens for thin eye glasses free from interference fringes due to the difference in reflective index between the base lens and the film and superior in abrasion resistance and resistance to chemicals and the like by forming the film obtained by coating the surface of a specified sulfur- containing urethane type plastic lens with a specified coating composition and hardening it. SOLUTION: The surface of the sulfur-containing urethane type plastic lens obtained by reaction of an A component with a B component is coated with the coating composition composed essentially of a C component and the like and hardened to form the film. The A component is one or more kinds of polyisocyanate compounds and the B component is a polythiol containing a compound having >=4 mercapto groups represented by the formula in which each of R<1> -R<4> is selected from among -H, -CH2 SH, -CH2 S-CH2 CH2 SH, or the like. The C component is fine particles having a particle diameter of 1-300 μ m comprising a composite oxide of Ti, Si, and Zr in a colloidal dispersion.							
Data supplied from the esp@cenet database - I2							

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-133204

(43)公開日 平成11年(1999)5月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I				
G02B 1/10		G 0 2 B 1/10 Z				
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	3/04			
G 0 2 C 7/02		G 0 2 C 7/02				
// C 0 8 G 18/38		C 0 8 G 18/38	·			
		審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全	: 15 頁)			
(21) 出願番号	特顯平9-297605	(71) 出額人 000002369				
		セイコーエプソン株式会社				
(22)出顧日	平成9年(1997)10月29日	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号	<b>3</b>			
		(72)発明者 井領 穀明				
(31)優先権主張番号	<b>特願平9-236321</b>	長野県諏訪市大和3丁目3番5号	セイコ			
(32)優先日	平9 (1997) 9月1日	ーエプソン株式会社内				
(33)優先権主張国		(72)発明者 宮下 和典				
		長野県阪防市大和3丁月3番5号	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ			
		ーエブソン株式会社内				
		(72)発明者 木下 淳				
		長野県諏訪市大和3丁目3番5号	ヤイコ			
		ーエプソン株式会社内	C 1, C			
		(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)				
		(13)10年八 万在工 卸小 甘二中 (7)24/				

# (54) 【発明の名称】 硬化膜付きプラスチックレンズ

# (57)【要約】

【課題】基材レンズの屈折率が高く薄型・軽量であり、 さらに干渉縞がなく外観良好で各種耐久性に優れた硬化 膜付きプラスチックレンズを提供する。

【解決手段】ポリイソ (チオ) シアネート化合物の1種 以上と一般式〔1〕で表されるメルカプト基を4個以上 有する化合物を少なくとも含むポリチオール成分から得 られるウレタン系プラスチックレンズ表面に、(i)チ タン、(ii)ケイ素及び(iii)ジルコニウムの複 合酸化物から構成される微粒子のコロイド状分散体並び に一般式R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> Si (OR<sup>7</sup>)<sub>3</sub>-aで表される有機ケイ索 化合物の加水分解物及び/又は部分縮合物の1種以上、 を主成分とするコーティング組成物を塗布硬化するよう にした。

【化25】

 $(R^1,R^2,R^3,R^4)$ t, -H, -CH, SH, -CH, 3CH, CH, 5H, сн,ян

CH, SCH, CH, SH

-CHECH,CH,SH, MU -CH-SH

から選ばれ、分子中にSH藁が4何以上存在する場合せである)

上。

【化1】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記のA成分とB成分とを反応させて得られる含硫ウレタン系プラスチックレンズ表面に、下記のC成分及びD成分を主成分とするコーティング組成物を塗布硬化して得られる被膜を設けたことを特徴とする硬化膜付きプラスチックレンズ。

R<sup>2</sup>

R 4

 $(R^1, R^2, R^3, R^4)$   $\perp$  -H,  $-CH_2SH$ ,  $-CH_2SCH_2CH_2SH$ ,

から選ばれ、分子中にSH基が4個以上存在する組合せである)

C成分. (i) チタン、(ii) ケイ索及び(iii) ジルコニウム、の複合酸化物から構成される粒子径が1~300mμの微粒子のコロイド状分散体。

D成分. 一般式が

R5 R6 Si (OR7)3-A

で表される有機ケイ紫化合物の加水分解物及び/又は部分縮合物の1種以上。(ここで、R<sup>5</sup>は、(ア)炭素数 1から6の炭化水素基、(イ)ビニル基又は(ウ)メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基若しくはエポキシ基を有する有機基を表し、R<sup>6</sup>は、炭素数1から4の炭化水素基を表し、R<sup>7</sup>は、炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基又はアシル基を表し、aは0又は1を表す。)

【請求項2】請求項1において、コーティング組成物が下記E成分からJ成分の中から選ばれる1つ以上の成分を含有することを特徴とする硬化膜付きプラスチックレンズ。

E成分. 一般式が

Si (OR8)4

で表される有機ケイ素化合物の加水分解物及び/又は部分縮合物の1種以上。(ここで、R®は炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基又はアシル基を表

す。)

F成分、Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr及びInからなる群より選ばれる元素の酸化物から構成される微粒子のコロイド状分散体の1種以上及び/又はSi、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、In及びTiからなる群より選ばれる2種以上の元素の複合酸化物から構成される微粒子(ただし、Ti、Zr及びSiの複合酸化物から構成される微粒子は除く)のコロイド状分散体の1種以上。

A成分. ポリイソ (チオ) シアネート化合物の1種以

B成分. 下記一般式〔1〕で表されるメルカプト基を4

個以上有する化合物を少なくとも含むポリチオール。

G成分. 多官能性エポキシ化合物、多価アルコール、多価カルボン酸及び多価カルボン酸無水物からなる群より 選ばれる1種以上。

H成分. ヒンダードアミン系化合物から選ばれる1種以上。

I成分. アミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトネート、有機酸金属塩、過塩素酸類若しくはその塩、酸類及び金属塩化物からなる群より選ばれる1種以上。

J成分. 下記一般式〔2〕で表される有機ケイ素化合物の加水分解物及び/又は部分縮合物の1種以上。

【化2】

(ここでR<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は炭素数1から6の炭化水素基を表し、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は1から8の炭化水素基又はアルコキシアルキル基を表し、Aはカーボネート基又はエボキシ基を有する有機基を表し、b及びcは0又は1を表す。)

【請求項3】請求項1又は2に記載の硬化膜付きプラス チックレンズ上に、無機物質からなる反射防止膜を積層 したことを特徴とする硬化膜付きプラスチックレンズ。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化膜付きプラスチックレンズに関する。さらには、硬化膜上に反射防止膜を設けたプラスチックレンズに関する。

[0002]

【従来の技術】合成樹脂製レンズ、特にジエチレングリ コールビス (アリルカーボネート) 樹脂レンズは、ガラ スレンズに比較し、安全性、易加工性、ファッション性 などにおいて優れており、さらに近年、反射防止技術、 ハードコート技術、ハードコート+反射防止技術の開発 により、急速に普及してきた。しかし、ジエチレングリ コールビス(アリルカーボネート)樹脂の屈折率は1. 50とガラスレンズに比べ低いために、近視用レンズで は外周部がガラスレンズに比べ厚くなるという欠点を有 している。このため合成樹脂製眼鏡レンズの分野では、 高屈折率樹脂材料によって薄型化を図る技術開発が積極 的に行われている。そのための技術提案として、特開昭 59-133211号公報、特開昭63-46213号 公報、特開平2-270859号公報、特開平7-25 2207号などでは1.60さらにはそれ以上の屈折率 を有する高屈折率樹脂材料が提案されている。

【0003】一方、プラスチックメガネレンズは傷が付 き易いという欠点がある為、シリコン系のハードコート 被膜をプラスチックレンズ表面に設ける方法が一般的に 行われている。しかし、高屈折率プラスチックレンズに 同様の方法を適用した場合には、プラスチックレンズと コーティング被膜の屈折率差による干渉縞が発生し、外 観不良の原因となる。この問題を解決するための技術提 案として、特公昭61-54331号公報、特公昭63 -37142号公報のようにシリコン系コーティング組 成物に使われている二酸化ケイ素微粒子のコロイド状分 散体を高屈折率を有するAl、Ti、Zr、Sn、Sb の無機酸化物微粒子のコロイド状分散体に置き換えると いったコーティング技術が開示されている。また、特開 平1-301517号公報では、二酸化チタンと二酸化 セリウムの複合系ゾルの製造方法が開示されており、特 開平2-264902号公報ではTiとCeの複合無機 酸化物微粒子、特開平3-68901号公報ではTi、 Ce及びSiの複合無機酸化物を有機ケイ素化合物で処 理した微粒子をコーティング組成物に用いる技術が開示 されている。

【0004】また、特開平5-331304号公報、特開平6-11601号公報、特開平9-5501号公報では、特定の高屈折率プラスチックレンズの表面に高屈折率のコーティング被膜を施すことによって、高品位なプラスチックレンズを得ることが開示されている。【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述の従来技術の内、特開昭59-133211号公報、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報、特開平7-252207号公報などの高屈折率樹脂材料は、これらの技術単独では眼鏡用プラスチックレンズとして要求

される表面硬度、耐擦傷性等の耐久品質の面で不十分であった。

【0006】また、前述のコーティング技術に関しては、特公昭61-54331号公報、特公昭63-37142号公報のコーティング用組成物では、A1、Sbの無機酸化物微粒子を用いた場合はコーティング被膜としての屈折率に限界があり、1.60以上のレンズ基材に対しては干渉縞を完全に抑えることは不可能であった。また、Zr、Snの無機酸化物微粒子を用いる場合は、その分散性が不安定であり多量に用いると透明な被膜を形成することができなかった。さらに、Tiの酸化物は耐候性が極めて劣るため、TiO₂から形成される被膜は耐久性の面で課題があった。

【0007】また、特開平2-264902号公報、特開平3-68901号公報の二酸化チタン及び二酸化セリウムの複合微粒子を用いるコーティング組成物では、二酸化セリウムを二酸化チタンの耐候性改良のために複合化して用いているが、得られる被膜は耐候性の面で未だ不十分であった。さらに、二酸化セリウムは黄色味を持つためにこれらの複合ゾルから得られる硬化被膜は多少なりとも黄色味を帯びたものであった。

【0008】また、特開平5-331304号公報、特開平6-11601号公報、特開平9-5501号公報の硬化被膜を有するプラスチックレンズは、特に耐熱性、耐候性、落球強度等の面で劣るものであった。

【0009】そこで本発明は、これらの課題を解決するものであり、その目的とするところは、基材レンズと被膜の屈折率差による干渉締がなく、さらに耐摩耗性、耐薬品性、耐温水性、耐熱性、耐候性、落球強度等の各種耐久性に優れた薄型眼鏡用プラスチックレンズを提供することにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を 達成するために鋭意検討を加えた結果、下記のA成分と B成分とを反応させて得られる含硫ウレタン系プラスチックレンズ表面に、下記のC成分及びD成分を主成分と するコーティング組成物を塗布硬化して得られる被膜を 設けたことによって、本発明の目的が達成されることを 見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】A成分. ポリイソ (チオ) シアネート化合物の1種以上。

【0012】B成分、下記一般式〔1〕で表されるメルカプト基を4個以上有する化合物を少なくとも含むポリチオール。

[0013]

【化3】

 $(R^1, R^2, R^3, R^4)$   $\downarrow$   $\rightarrow$   $H_1 \rightarrow CH_2SH_2 \rightarrow CH_2SH_3$ 

から選ばれ、分子中にSH基が4個以上存在する組合せである)

【0014】C成分. (i) チタン、(ii) ケイ素及び(iii) ジルコニウムの複合酸化物から構成される粒子径が1~300mμの微粒子のコロイド状分散体。【0015】D成分. 一般式がR<sup>5</sup>R<sup>6</sup><sub>8</sub>Si(OR<sup>7</sup>)<sub>3-8</sub>

で表される有機ケイ業化合物の加水分解物及び/又は部 分縮合物の1種以上。

【0016】(ここで、R<sup>5</sup>は、(ア) 炭素数1から6の炭化水素基、(イ) ビニル基又は(ウ) メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基若しくはエポキシ基を有する有機基を表し、R<sup>6</sup>は、炭素数1から4の炭化水素基を表し、R<sup>7</sup>は、炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基又はアシル基を表し、aは0又は1を表す。)

以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0017】プラスチックレンズ基材を形成するための A成分であるポリイソ (チオ)シアネート化合物として は、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイ ソシアネート、ポリメリック型ジフェニルメタンジイソ シアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジ イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イ ソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニル メタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイ ソシアネート、トリレンジイソチオシアネート、ジフェ ニルメタンジイソチオシアネート、トリジンジイソチオ シアネート、ナフタレンジイソチオシアネート、ヘキサ メチレンジイソチオシアネート、イソホロンジイソチオ シアネート、キシリレンジイソチオシアネート、2.5 ービス (イソシアネートメチル) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、2.6ービス (イソシアネートメチル) ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、3.8ービス (イソシアネートメチル) トリシクロ [5.2.1、02、6]ーデカン、3.9ービス (イソシアネートメチル) トリシクロ [5.2.1、02、6]ーデカン、4.8ービス (イソシアネートメチル) トリシクロ [5.2.1、02、6]ーデカン、4.9ービス (イソシアネートメチル) トリシクロ [5.2.1、02、6]ーデカン、ダイマー酸ジイソシアネート等のポリイソ (チオ)シアネート化合物及びそれらの化合物のアロファネート変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体が挙げられ、単独あるいは、必要に応じて2種類以上の混合物として用いてることができる。

【0018】また、B成分の一般式〔1〕で表されるメルカプト基を4個以上有する化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0020]

【化4】

$$\begin{array}{ccc} \operatorname{HSCH}_2 & \operatorname{CH}_2\operatorname{SH} \\ & | & | \\ \operatorname{CH-S-CH} \\ & | & | \\ \operatorname{HSCH}_2 & \operatorname{CH}_2\operatorname{SH} \end{array}$$

【0021】 【化6】

【0024】これらのメルカプト基を4個以上有する化 合物をA成分と反応させることによって、高屈折率であ るとともに落球強度、耐熱性、染色性、耐候性等の耐久 品質面でバランスの取れた含硫ウレタン系プラスチック レンズを得ることができる。また、B成分として一般式 〔1〕以外のポリチオール化合物の1種以上を併用する ことができ、具体例としては、ジ(2-メルカプトエチ ル) エーテル、1,2-エタンジチオール、1,4-ブ タンジチオール、エチレングリコールジチオグリコレー ト、トリメチロールプロパントリス (チオグリコレー ト)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプ トアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3 ーメルカプトプロピオネート)、1,2ージメルカプト ベンゼン、キシリレンジチオール、4-メルカプトメチ ルー3,6-ジチオー1,8-オクタンジチオール等を 挙げられる。さらに、B成分としてポリオール化合物を 併用することも可能である。尚、B成分中に占める一般 式〔1〕で表されるメルカプト基を4個以上有する化合 物の使用量は5重量%から100重量%の範囲で使用す るのが好ましい。これは、5重量%以下では本発明の目 的とする各種耐久品質に優れた硬化膜付きプラスチック レンズが得られないためである。

【0025】プラスチックレンズの成形は、A成分のポリイソシアネート化合物とB成分のポリチオール化合物の混合液をガラス型とガスケット又はテープで構成されるレンズ成型用鋳型に注入し、加熱重合することに実施

される。この時、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物の使用割合は、NCO/SH(官能基)モル比が通常0.5~3.0、好ましくは0.5~1.5の範囲内で実施する必要がある。また、内部離型剤、鎮延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・顔料などの着色剤・ブルーイング剤、反応触媒等をA成分とB成分の混合液中に適宜添加することもできる。

【0026】次に、硬化被膜を形成するためのコーティング組成物について説明する。C成分は、(i) チタン、(ii) ケイ素及び(iii) ジルコニウムの複合酸化物から構成される微粒子が水又は有機溶媒にコロイド状に分散したものである。分散媒の具体例としては、水、炭化水素類、エステル類、ケトン類、アルコール類、セロソルブ類、アミン類、有機カルボン酸類などを使用することができる。また、これらの分散媒は2種以上の混合物として用いることも可能である。この複合酸化物微粒子は、少なくとも複合酸化物の一部が水和又は水酸化されていてもよい。

【0027】本発明で用いられる複合酸化物微粒子の粒 子径は1~300mμが好ましい。これは、300mμ を超えると得られる被膜が白濁して不透明になる傾向が あり、逆にこの粒子径1mu未満の場合は、得られる被 膜の硬度が不充分で耐擦傷性及び耐磨耗性に劣り、さら に屈折率を充分に高くできないといった傾向が生じる。 【0028】複合形態としては、酸化チタンを微粒子の 核としその表面が酸化ジルコニウムと酸化ケイ素とで被 覆された複合酸化物微粒子(以下、複合酸化物微粒子 (C-1)という)、又はチタンとケイ器の酸化物から なる複合酸化物微粒子もしくはチタン、ケイ紫とジルコ ニウムの酸化物からなる複合酸化物微粒子を核とし、こ の微粒子の表面が酸化ケイ素及び酸化ジルコニウムの少 なくとも1種の酸化物で被覆されている複合酸化物微粒 子(以下、複合酸化物微粒子(C-2)という)が好ま しい。

【0029】このうち、(C-1)成分について詳述すると下記の通りであり、このような複合形態の場合に安定した耐候性が確保できる。

【0030】酸化チタンの屈折率は、結晶構造により 2.2~2.7の範囲の値を示し、A1、Zr、Sn、 Sbの酸化物の屈折率に比べ高い。しかし、酸化チタン のコロイド状分散体とシリコン系カップリング剤等を主 成分とするコーティング組成物を塗布硬化して得られた 被膜は、耐候性が劣り、基材と被膜との密着性の低下や 被膜中でビヒクル成分の分解による膜の劣化が生じる。 これは酸化チタンが230~320nmの紫外光を吸収 して活性化するために起こるものと考えられる。このた め酸化チタンと酸化ジルコニウムとを複合化すること で、酸化チタンの活性化を防ぐことができる。また、酸 化チタンと酸化セリウムとを複合化する以上に酸化チタ ンの耐候性を改良することができる。さらに、酸化ジル コニウムは酸化セリウムに比べ着色が少なく複合化した 微粒子をより無色化することが可能である。この2種類 の複合化に際して、酸化チタンの耐候性を改良するため には、酸化チタンと酸化ジルコニウムとの混合割合はZ r O<sub>2</sub> / T i O<sub>2</sub> (重量比)が O. O 5以上である必要が ある。また、酸化ジルコニウムがあまり多くなると屈折 率が低下するため、上記混合割合10. 〇以下であるこ とが好ましい。さらにこの2種に酸化ケイ素を複合化さ せることで、得られる被膜の硬度の向上と反射防止膜と の密着性の向上を図ることができる。酸化ケイ素の混合 割合は、無機酸化物の全量に対し、5~80重量%の範 囲内にあることが好ましい。5重量%以下では効果が不 充分であり、80重量%以上では屈折率がかなり低くな

【0031】また、(C-2)成分について詳述すると下記の通りであり、このような複合形態の場合に安定した耐候性が確保できる。その複合形態としては、次のような形態の微粒子が好ましい。

【0032】(1)酸化チタンの結晶格子中にケイ素原 子又はケイ索原子とジルコニウム原子が固溶し均一に分 散したチタンとケイ紫又はチタン、ケイ素とジルコニウ ムからなる複合微粒子を核粒子とし、(2)上記微粒子 の上に、酸化ケイ素及び酸化ジルコニウムから選ばれる 少なくとも1種の酸化物が1層又は複数層に被覆された 複合酸化物微粒子、である。複合酸化物微粒子(C-2)中のチタン、ケイ素、ジルコニウムの含有量は、チ タン、ケイ索、ジルコニウムをそれぞれTiO。、Si  $O_2$ 、 $ZrO_2$ に換算したときの重量比として、 $SiO_2$  $/TiO_2$ が0.073~1.133、好ましくは0. 09~0.400, ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>が0.001~ 0.400、が好ましくは0.002~0.320であ る。Si〇₂/TiО₂が0.073未満及びZrО₂/ TiO₂が0.001未満の場合、複合酸化物微粒子 (C-2)を含む塗布液からは、耐候性が良好な被膜を

基材状に形成できない恐れがあり、逆に $SiO_2/TiO_2$ が1.133を超える場合及び $ZrO_2/TiO_2$ が0.400を超える場合には、いずれも複合酸化物微粒子(C-2)の屈折率が低くなり、このように屈折率が充分に高くない複合酸化物微粒子(C-2)を含む塗布液から高屈折率被膜を得るためには多量の複合酸化物微粒子(C-2)が必要となり、高屈折率の硬化膜付きプラスチックレンズの製造が経済的に不利となることがある。

【0033】また、複合酸化物核微粒子中に含まれるチタン、ケイ素及びジルコニウムの含有量は、チタン、ケイ素、ジルコニウムをそれぞれ $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ に換算したときの重量比として、 $SiO_2/TiO_2$ が0.053~0.429、 $ZrO_2/TiO_2$ が0.0

【0034】上述した複合酸化物微粒子は、複合酸化物 微粒子(C-1)及び複合酸化物微粒子(C-2)を含 めて、その表面が有機ケイ素化合物又はアミン類で処理 されていることが好ましい。複合酸化物微粒子の表面を 有機ケイ紫化合物又はアミン類で処理して改質すると、 この複合酸化物微粒子とD成分等のマトリックスとを含 む塗布液中で複合酸化物微粒子の分散状態が長期間にわ たって安定するようになる。また、有機ケイ緊化合物又 はアミン類で表面が処理された複合酸化物微粒子はD成 分等のマトリックスとの反応性や親和性などが向上し、 この結果、これらで表面処理された複合酸化物微粒子を 含む塗布液から得られる被膜は、処理されていない複合 酸化物微粒子を含む塗布液から得られる被膜よりも硬度 が高く、透明性、耐擦傷性などにも優れている。さら に、複合酸化物微粒子が表面処理されていない場合に比 較して塗布液中の複合酸化物微粒子と溶媒との親和性が より一層向上する。

【0035】この際に用いられる有機ケイ索化合物とし ては、式:R<sub>3</sub>SiX(Rはアルキル基、フェニル基、 ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ 基、エポキシ基を有する有機基を表し、Xは加水分解性 基を表す。)で表される単官能性シラン、例えばトリメ チルシラン、ジメチルフェニルシラン、ジメチルビニル シラン等があげられる。あるいはR2SiX2で表される 二官能性シラン、例えばジメチルシラン、ジフェニルシ ラン等、RSiX<sub>3</sub>で表される三官能性シラン、例えば メチルシラン、フェニルシラン等、さらにはSiX,で 表される四官能性シラン、例えばテトラエトキシシラン などのテトラアルコキシシラン等がある。処理に際して は加水分解性基を未処理で行ってもあるいは加水分解し て行ってもよい。また処理後は、加水分解性基が微粒子 の-OH基と反応した状態が好ましいが、一部残存した 状態でも安定性には何ら問題がない。

【0036】またアミン系化合物としてはアンモニウム 又はエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルア ミン、nープロピルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンがある。

【0037】複合酸化物微粒子の表面を有機ケイ素化合物又はアミン系化合物で改質するには、例えばこれら化合物のアルコール溶液中に複合酸化物微粒子を混合し、所定量の水及び必要に応じて触媒を加えた後、所定時間常温で放置するか、あるいは加熱処理を行うとよい。

【0038】また、これら化合物の加水分解物と複合酸化物微粒子とを水とアルコールの混合液に加えて加熱処理することによっても複合酸化物微粒子の表面をこれら化合物で改質することができる。

【0039】この際に用いられる有機ケイ素化合物又は アミン系化合物の量は、複合酸化物微粒子の表面に存在 する水酸基の量などに応じて適宜設定される。

【0040】尚、硬化被膜中に占めるC成分の複合酸化物微粒子の割合は、10重量%から90重量%が適当でありこの範囲内に納まるようコーティング組成物を調整する必要がある。これは、10重量%以下では得られる硬化被膜の硬さが不充分であり、さらに被膜の屈折率も低くなる。また90重量%以上では基材と被膜の密着性が低下し、さらに硬化後の被膜にクラックが発生するため上記範囲内での使用が好ましい。

【0041】D成分である一般式が R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> <sub>a</sub>Si (OR<sup>7</sup>)<sub>3-a</sub>

で表される有機ケイ素化合物としては、メチルトリメト キシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエ トキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチル ジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、 ピニルトリエトキシシラン、ピニルトリメトキシシラ ン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ァーグリ シドキシプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキ シプロピルメチルジメトキシシラン、アーグリシドキシ プロピルメチルジエトキシシラン、β-(3.4-エボ キシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、アー メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-B (アミノエチル) ァーアミノプロピルトリメトキシシラ ン、N-β(アミノエチル)r-アミノプロピルメチル ジメトキシシラン、ケーアミノプロピルトリエトキシシ ラン、N-フェニル

アーアミノプロピルトリメトキシ シラン、アーメルカプトプロピルトリメトキシシラン等 があげられる。これらは単独で用いても、2種以上を混 合して用いてもよい。また、これらは無溶媒下又はアル コール等の有機溶剤中で、酸の存在下で加水分解して使 用する方が好ましい。さらに加水分解後に複合酸化物微 粒子のコロイド状分散体と混合しても、あるいは複合酸 化物微粒子のコロイド状分散体と混合後に加水分解をし てもいずれでも良い。尚、硬化被膜中に占める上記D成 分の有機ケイ素化合物の加水分解物から誘導される被膜成分の割合は、10重量%から90重量%が適当である。これは10重量%以下では、基材と被膜の密着力が低下するため好ましくなく、また、90重量%以上では、無機物質から構成される反射防止膜の密着性が低下するためこの範囲内でのコーティング組成物の調製が好ましい。

【0042】請求項1記載のコーティング組成物は、上記C成分とD成分を主成分とするが、さらにコーティング液の性能向上及び硬化後の被膜への機能性付与を目的として、以下のE成分からJ成分の中から選ばれる1つ以上の成分を必要により加えることができる。

【0043】E成分である一般式が Si(OR<sup>8</sup>)』

で表される有機ケイ索化合物は、形成される被膜の屈折 率を被膜の透明性を維持したまま容易に調整し、さらに コーティング液塗布後の被膜の硬化スピードを早めるこ とを目的に用いられる。E成分を用いることで硬化後の 被膜の屈折率を基材レンズの屈折率に応じて適宜変更す ることができ、かつ複合酸化物微粒子の含有量が低下し ても反射防止膜の密着性を得ることが可能である。さら にこのE成分で表される四官能有機ケイ案化合物をコー ティング組成物として用いることで硬化被膜形成時の硬 化スピードが早くなり、特に生地レンズから染色剤が抜 け易い含硫ウレタン系レンズのような基材に被膜を形成 するときにその抜け量を抑え被膜形成前後の染色レンズ の色調変化を小さくすることができる。この四官能シラ ン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエト キシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロ ポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキ シシラン、テトラアセトキシシラン、テトラアリロキシ シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、 テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス (2-エチルヘキシロキシ)シラン等があげられる。こ れらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよ い。また、これらは無溶媒下又はアルコール等の有機溶 剤中で、酸の存在下で加水分解して使用する方が好まし い。尚、硬化被膜中に占める上記E成分の四官能有機ケ イ索化合物の加水分解物から誘導される被膜成分の割合 は、0重量%から50重量%が適当である。これは50 重量%以上になると硬化後の被膜にクラックが入り易い ためである。

【0044】F成分であるSi、AI、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr及びInからなる群より選ばれる元素の酸化物から構成される微粒子のコロイド状分散体の1種以上及び/又はSi、AI、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、In及びTiからなる群より選ばれる2種以上の元素の複合酸化物で構成される微粒子(ただし、Ti、Zr及びSiの複合酸化物から構成される微粒子は除く。)の

コロイド状分散体の1種以上は、得られる被膜の屈折 率、密着性、染色性、耐熱性等を基材レンズの種類によ って最適化する為に用いられる。これらは具体的にはS  $i O_2$ ,  $A I_2 O_3$ ,  $S n O_2$ ,  $S b_2 O_5$ ,  $T a_2 O_5$ ,  $C e O_2$ ,  $La_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、ZnO、 $WO_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $In_2O_3$ 等の 無機酸化物微粒子が水又は有機溶媒にコロイド状に分散 したものである。または、これら無機酸化物の2種以上 によって構成される複合微粒子が水又は有機溶媒にコロ イド状に分散したものである。これらの複合酸化物の例 としては、チタン、セリウム及びシリカの複合酸化物、 チタン、鉄及びシリカの複合酸化物、錫とタングステン の複合酸化物、錫と亜鉛の複合酸化物、錫、チタン及び ジルコニウムの複合酸化物等が挙げられる。いずれも粒 子径は約1~300mμが好適であり、本発明のコーテ ィング組成物への適用種及び使用量は目的とする被膜性 能により決定される。さらにコーティング液中での分散 安定性を高めるために、C成分と同様な方法で微粒子表 面を有機ケイ素化合物又はアミン系化合物で処理したも のを使用することも可能である。

【0045】G成分である多官能性エポキシ化合物、多 価アルコール、多価カルボン酸及び多価カルボン酸無水 物からなる群より選ばれる1種以上は、形成される被膜 の染色性の向上、あるいは各種耐久性の改良を目的に用 いられる。多官能性エポキシ化合物としては、(ポリ) エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、 ネオペンチルグリコール、カテコール、レゾルシノー ル、アルキレングリコールなどの二官能性アルコールの ジグリシジルエーテル、又はグリセリン、トリメチロー ルプロパンなどの三官能性アルコールのジ又はトリグリ シジルエーテルなどがあげられる。多価アルコールとし ては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレ ングリコール、ネオペンチルグリコール、カテコール、 レゾルシノール、アルキレングリコールなどの二官能性 アルコール、又はグリセリン、トリメチロールプロパン などの三官能性アルコール、又はポリビニルアルコール などがあげられる。多価カルボン酸としては、マロン 酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、マレイン 酸、オルソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、イタコ ン酸、オキザロ酢酸などがあげられる。多価カルボン酸 無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水 イタコン酸、1.2-ジメチルマレイン酸無水物、無水 フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、無水ナフタル 酸などがあげられる。尚、硬化被膜中に占める上記E成 分物から誘導される被膜成分の割合は、0 重量%から4 ○重量%が適当である。これは40重量%以上になると 硬化後の被膜とその上に設けられる無機物から成る反射 防止膜の密着性が低下するためである。

【0046】H成分のヒンダードアミン系化合物は、形成される被膜の染色性の向上を目的に用いられる。例えば、ビス(2,2,6,6,-テトラメチルー4ーピペ

リジル) セバケート、ピス(1,2,2,6,6,-ペ ンタメチルー4ーピペリジル)セバケート、1-[2-〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェ ニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジーセーブチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ〕-2、2、6、6、-テトラメチ ルピペリジン、8-ベンジル-7.7.9.9.-テト ラメチルー3ーオクチルー1,3,8,-トリアザスピ ロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾ イルオキシー2、2、6、6、6、一テトラメチルピペリジ ン、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テ トラメチルー1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デ カン-2,4-ジオン、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル) -4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6 ーテトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル)アミノー1, 3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2, 6.6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキ サメチレン〔(2,2,6,6,-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ) ]、N, N' -ビス (3-アミノ プロピル) エチレンジアミン・2、4-ビス[N-ブチ N-N-(1, 2, 2, 6, 6-2)リジル) アミノ] -6-クロロ-1, 3, 5-トリアジ ン縮合物、2-(3,5-ジーt-ブチル-4-ヒドロ キシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4ーピペリジル) など があげられる。使用量の上限としては、コーティング液 の固形分に対し3重量%以下で用いるのが望ましく、こ れ以上では硬化被膜の硬度、耐温水性等が低下し望まし くない。

【0047】I成分のアミン類、アミノ酸類、金属アセ チルアセトネート、有機酸金属塩、過塩素酸類若しくは その塩、酸類及び金属塩化物からなる群より選ばれる1 種以上はシラノールあるいはエポキシ基の硬化を促進す るために用いられる硬化触媒である。これらの硬化触媒 を用いることで被膜形成反応を早めることが可能とな る。これらの具体例としては、n-ブチルアミン、トリ エチルアミン、グアニジン、ビグアニドなどのアミン 類、グリシンなどのアミノ酸類、アルミニウムアセチル アセトネート、クロムアセチルアセトネート、チタニル アセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート などの金属アセチルアセトネート、酢酸ナトリウム、ナ フテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、 オクチル酸スズなどの有機酸金属塩、過塩素酸、過塩素 酸アンモニウム、過塩累酸マグネシウムなどの過塩素酸 類あるいはその塩、塩酸、リン酸、硝酸、パラトルエン スルホン酸などの酸、又はSnCl2、AlCl3、FeC 13、TiCl<sub>4</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、SbCl<sub>3</sub>などのルイス酸で ある金属塩化物などが使用できる。これら I 成分の硬化 触媒は、コーティング液の組成等により種類・使用量を

調整し用いることができる。使用量の上限としては、コーティング液の固形分に対し5%以下で用いるのが望ましく、これ以上では硬化被膜の硬度、耐温水性等が低下し望ましくない。

【0048】J成分は以下の一般式〔2〕で表される有機ケイ素化合物である。

【0049】 【化9】

【0050】(ここでR<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は炭素数1から6の炭化水素基を表し、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は1から8の炭化水素基又はアルコキシアルキル基を表し、Aはカーボネート基又はエポキシ基を有する有機基を表し、b及びcは0又は1を表す。)ここでAのカーボネート基又はエポキシ基を有する有機基の具体例としては以下のものがあげられる。

[0051]

【化10】

【0052】 【化11】

【0053】 【化12】

【0054】 【化13】

[0055]

【化14】

[0056]

【化15】

[0057]

【0058】 【化17】

(化16] CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH-CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

[0059]

【化18】

[0060]

【化19】

【0061】J成分を用いることにより塗膜のぶつやピンホールを低減又は改善できる。一般にプラスチックレ

ンズ等への塗布作業は防塵環境下で行われるが、防塵度が不十分な場合は歩留りが低くなる。このため特に本発明のコーティング組成物はこうした環境下での歩留り改善の点で効果がある。尚、H成分使用時は無溶媒下又はアルコール等の有機溶剤中で、酸の存在下で加水分解して使用する方が好ましい。尚、硬化被膜中に占める上記J成分の有機ケイ素化合物の加水分解物から誘導される

被膜成分の割合は、3重量%から50重量%が適当である。これは3重量%以下では、歩留り改善効果が不十分のため好ましくなく、また、50重量%以上では、耐擦傷性が低下するためこの範囲内でのコーティング組成物の調製が好ましい。

【0062】本発明で使用するコーティング組成物は、 固形分濃度の調整及び表面張力・粘度・蒸発スピード等 の液特性を調整するために、一般的な有機溶媒を用いる ことができる。具体的にはアルコール類、ケトン類、セ ロソルブ類、カルボン酸類などの溶媒を単独又は混合し て用いる。

【0063】尚、本発明のコーティング組成物は上記成分の他に必要に応じて、少量の界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・蛍光染料・顔料、フォトクロミック化合物等を添加しコーティング液の塗布性及び硬化後の被膜性能を改良することもできる。

【0064】さらに、本発明のコーティング組成物の塗布にあたっては、基材レンズと被膜の密着性を向上させる目的で、基材表面をあらかじめアルカリ処理、酸処理、界面活性剤処理、無機物あるいは有機物の微粒子による研磨処理、プライマー処理又はプラズマ処理を行うことが効果的である。

【0065】また、塗布・硬化方法としては、ディッピング法、スピンナー法、スプレー法あるいはフロー法によりコーティング液を塗布した後、40~200℃の温度で数時間加熱乾燥することにより、被膜を形成することができる。硬化被膜の膜厚は0.5~30μmが好適であり、0.5μm未満の場合は得られた被膜の耐擦傷性が充分でなく、30μmを越える場合は、被膜にクラックを生じ易い。

【0066】以上説明したように、A成分とB成分を反応させて得られる含硫ウレタン系プラスチックレンズ表面に、C成分及びD成分を主成分とするコーティング組成物を塗布硬化して得られる被膜を設けることにより、基材レンズと被膜の屈折率差による干渉縞がなく、さらに耐摩耗性、耐薬品性、耐温水性、耐熱性、耐候性、落球強度等の各種耐久性に優れた薄型眼鏡用プラスチックレンズを得ることができる。また、コーティング組成物にE成分からJ成分の中から選ばれる1つ以上を加えることにより、コーティング組成物さらには得られる硬化被膜の性能改良を行うことができる。

【0067】さらに上記硬化被膜付きプラスチックレンズ上に、無機物からなる単層・多層の反射防止膜を設けることにより、反射の低減、透過率の向上を図ることができ、眼鏡レンズとしての機能をより向上させることができる。無機物質としては、 $SiO_xSiO_xSi_3N_4$ 、 $TiO_xZrO_xAl_2O_xMgF_xTa_xO_x$ 等を用い、真空蒸着法等の薄膜形成法により反射防止膜を形成することができる。

[0068]

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明を更に詳 しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定される ものではない。

【0069】(実施例1)

(1)プラスチックレンズ基材の作製

m-キシリレンジイソシアネート103gと下記構造式で表される4官能メルカプト化合物(A成分、B成分、C成分の混合比はモル比で、A/B/C=80/10/10)

[0070]

【化20】

(A)

$$\begin{array}{ccc} & \text{HSCH}_2 & \text{CH}_2\text{SH} \\ & \mid & \mid \\ \text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH} & \text{CHSCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ & \mid & \mid \\ \text{CH}_2\text{-S-CH}_2 \end{array}$$

(B)

$$HSCH_2$$
 $I$ 
 $HSCH_2CH_2SCH$ 
 $CH_2SCH_2CH_2SH$ 
 $CH_2-S-CH_2$ 
 $I$ 
 $CH_2SH$ 

(C)

$$\begin{array}{ccc} \operatorname{HSCH}_2 & \operatorname{CH}_2\operatorname{SCH}_2\operatorname{CH}_2\operatorname{SH} \\ & | & | \\ \operatorname{CH-S-CH} \\ & | & | \\ \operatorname{HSCH}_2\operatorname{CH}_2\operatorname{SCH}_2 & \operatorname{CH}_2\operatorname{SH} \end{array}$$

【0071】100g、ジブチルスズジラウレート0.02g、内部離型剤0.15g、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.09gを混合し、充分に撹拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、ガラス型とテープよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後ガラス型とテープを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズを得た。得られたレンズは屈折率1.66、アッベ数32であった。

【0072】(2)コーティング組成物の調製 撹拌装置を備えたフラスコ中に、 $\gamma$ -グリシドキシプロ ピルトリメトキシシラン12.43gを加え、その後 0.05規定塩酸水3.41gを加え30分間撹拌した。続いて、蒸留水28.30g、シリコン系界面活性 剤(日本ユニカー(株)製、商品名"L-7604") を0.04g、さらにメタノール分散二酸化チタンー二酸化ジルコニウムー二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(Ti  $O_2/ZrO_2/SiO_2=68/17/15(重量$ 比)、固形分濃度20.5重量%、 $TiO_2$ と $SiO_2$ の 固溶体を核とし、その核を $ZrO_2$ と $SiO_2$ の固溶体で 被覆し、更に $SiO_2$ で被覆した3層構造の複合酸化物 微粒子)55.85gをこの順に添加し充分撹拌した 後、OCで24時間放置し熟成を行いコーティング組成 物を得た。

# 【0073】(3)硬化被膜の形成

上記方法で作製した含硫ウレタン系樹脂レンズを5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、(2)で調整したコーティング液を用い、スピンコート法による塗布を行った。スピンコートの条件は、低回転中にハードコート液を塗布した後、回転数:2500rpm、回転時間:1秒で振り切りを行った。塗布後、120℃で30分仮焼成し冷却後、残りの面に同様の条件で塗布し、120℃で3時間加熱・硬化を行い、硬化被膜を設けた。得られた被膜の膜厚は2.3μmであった。

# 【0074】(4)反射防止膜の形成

上記の方法で、形成した硬化膜を有するレンズを真空中 200 Wの出力のアルゴンガスプラズマ中に 30 秒間暴露させた後、真空蒸着法により、レンズ側から大気側へ向かって $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ の 5 層の薄膜を形成した。形成された反射防止膜の光学的膜厚は、順に $SiO_2$ が約 $\lambda/4$ 、次の $ZrO_2$ と $SiO_2$ の合計膜厚が約 $\lambda/4$ 、次の $ZrO_2$ が約 $\lambda/4$ 、そして最上層の $SiO_2$ が約 $\lambda/4$ である(設計波長 $\lambda$ は5 10 nm)。

【0075】以上により得られた合成樹脂製レンズについて次の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。 ①外観:染色を施さないレンズ(白レンズ)の着色の有無を肉眼で評価した。 ②透過率:分光光度計で染色を施さないレンズ(白レンズ)の可視光の平均透過率を測定した。

③干渉縞:干渉縞の発生の有無について、背景を黒くした状態で蛍光灯の光をレンズ表面で反射させ、光の干渉による虹模様の発生を肉視で観察した。判定は次のようにして行った。

〇:虹模様が認められない。

△:かすかに虹模様が認められる。

×:はっきりと虹模様が認められる。

②耐擦傷性:#0000スチールウールにより荷重1kg/cm²で10往復させた後の被膜の状態をみた。

A:ほとんど傷がつかない。

B:少し傷がつく。

C:多く傷がつく。

**⑤**密着性:70℃の温水中に2時間浸漬した後、レンズ 表面にナイフで縦横にそれぞれ1mm間隔で11本の平 行線状の傷を付け100個のマス目を作りセロファンテ ープを接着・剝離後に被膜が剝がれずに残ったマス目の 数をみた。

⑥耐候性:キセノンロングライフフェードメーター(ス が試験機(株)製)を用い、150時間暴露した後、以下の評価を行った。

- i)外観:染色を施さないレンズ (白レンズ) の着色の 有無を肉眼で評価した。
- i i) 透過率:試験後、分光光度計で染色を施さないレンズ(白レンズ)の可視光の平均透過率を測定した。
- i i i) 密着性:試験後のレンズについて、前記⑤と同様のクロスカット・テープ試験を暴露面について行った。

# 【0076】②耐熱性

メタルフレームに枠入れしたレンズを80℃の恒温槽に30分入れ、室温迄冷却した後の膜クラックの発生の程度をみた。

A: ほとんど膜クラックがない。

B:少し膜クラックがある。

C:多く膜クラックがある。

【0077】(実施例2)

(1)プラスチックレンズ基材の作製

下記構造式で表されるテトラチオール化合物45.81 8、

【0079】と4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジチオール27.66gの混合物に

mーキシリレンジイソシアネート100g、ジブチルスズジラウレート0.02g、内部離型剤0.15g、2ー(5ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.09gを混合し、充分に撹拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後、ガラス型とガスケットを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズを得た。得られたレンズは屈折率1.66、アッベ数32であった。

【0080】(2)コーティング組成物の調製 撹拌装置を備えたフラスコ中に、エチルセロソルブ4 1.15g、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシ ラン38.44g、テトラメトキシシラン4.13gを 撹拌しつつ順に加え、その後0.05規定塩酸水12. 90gを加え30分間撹拌した。続いてシリコン系界面 活性剤(日本ユニカー(株)製、商品名"L-760 4")を0.04gさらにメチルセロソルブ分散二酸化 チタンー二酸化ジルコニウムー二酸化ケイ素複合微粒子 ゾル(TiO₂/ZrO₂/SiO₂=68/17/15 (重量比)、固形分濃度20.5重量%、TiO₂とZ rO₂とSiO₂の固溶体を核とし、その核をSiO₂で 被覆した複合酸化物微粒子)103.39gを添加し充 分撹拌した後、0℃で24時間放置し熱成を行いコーティング組成物を得た。

# 【0081】(3)硬化被膜の形成

上記方法で調整したコーティング組成物を用い上記含硫 ウレタン系樹脂レンズ基材に実施例1と同様の塗布・硬 化で硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は、

2. 1μmであった。

## 【0082】(4)反射防止膜の形成

上記方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と 同様の方法で反射防止膜を施した。以上により得られた 合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価 試験を行い、結果を表1に示した。

【0083】(実施例3)

(1)プラスチックレンズ基材の作製

下記構造式で表されるテトラチオール化合物 65.12 g

【0084】 【化22】

$$\begin{array}{ccc} & \text{HSCH}_2 \\ \text{I} \\ \text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH} & \text{CH}_2\text{SH} \\ & \text{I} & \text{I} \\ & \text{CH}_2\text{-S-CH} \\ & \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$$

【0085】と4ーメルカプトメチルー3、6ージチオ

-1.8-オクタンジチオール18.44gの混合物に m-キシリレンジイソシアネート100g、ジブチルス ズジラウレート0.02g、内部離型剤0.15g、2-(5-メチルー2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.09gを混合し、充分に撹拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後、ガラス型とガスケットを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズを得た。得られたレンズは屈折率1.66、アッベ数32であった。

【0086】(2) コーティング組成物の調製 **機拌装置を備えたフラスコ中に、メチルセロソルブ**6 8.18g、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシ ラン13.12g、アーグリシドキシプロピルメチルジ エトキシシラン27.58g、テトラメトキシシラン1 6.91gを撹拌しつつ順に加え、その後0.05規定 塩酸水18.02gを加え30分間撹拌した。続いて、 メタノール分散二酸化チタンー二酸化ジルコニウムー二 酸化ケイ素複合微粒子ゾル (Ti〇₂/ZrО₂/Si〇 2=64/16/20(重量比)、固形分濃度30重量 %、TiO2とSiO2の固溶体を核としてその表面がZ rO,とSiO,の固溶体で被覆された微粒子構造をもつ 複合微粒子で表面がジメトキシジフェニルシランで処理 されている) 75.05 g及びグリセリンジグリシジル エーテル(長瀬産業(株)製、商品名"デナコールEX -313")5.67g、シリコン系界面活性剤(日本 ユニカー(株)製、商品名"L-7001")を0.0 4g、硬化触媒として過塩素酸マグネシウム0.471 3gをこの順に添加し充分撹拌した後、0℃で24時間 放置し熱成を行いコーティング組成物を得た。

#### 【0087】(3)硬化被膜の形成

上記方法で調整したコーティング組成物を用い上記含硫 ウレタン系樹脂レンズ基材に引き上げ速度15cm/分の条件でディッピング法により塗布を行った。塗布後、120℃で3時間硬化し硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は、2.1μmであった。尚、この硬化膜付プラスチックレンズを市販のプラスチックレンズ用染色剤(セイコープラックス用アンバーD)を用いて90℃の染色浴で3分間染色を行ったところ全光線透過率が58%であり、良好な染色性を示した。

#### 【0088】(4)反射防止膜の形成

上記方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と 同様の方法で反射防止膜を施した。以上により得られた 合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価 試験を行い、結果を表1に示した。

## 【0089】(実施例4)

## (1)プラスチックレンズ基材の作製

下記構造式で表されるテトラチオール化合物56.18

g、 【0090】 【化23】

【0091】と4ーメルカプトメチルー3、6ージチオー1、8ーオクタンジチオール23.05gの混合物にmーキシリレンジイソシアネート100g、ジブチルスズジラウレート0.02g、内部離型剤0.15g、2ー(5ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.09gを混合し、充分に撹拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、ガラス型とテープよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後ガラス型とテープを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズを得た。得られたレンズは屈折率1.66、アッベ数32であった。

### 【0092】(2)コーティング組成物の調製

前記実施例3と同様にして調製したコーティング組成物にヒンダードアミン系化合物としてビス(2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリジル)セバケート(商品名:サノールLS-770、三共(株)製)0.1gを添加し、同様の方法で熱成を行った。

### 【0093】(3)硬化被膜の形成

上記方法で調整したコーティング組成物を用い上記含硫 ウレタン系樹脂レンズ基材に実施例3と同様の塗布・硬 化で硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は、 2.5μmであった。尚、このレンズを実施例3と同様

2.5μmであった。尚、このレンスを実施例3と同様 の染色剤を用いて染色を行ったところ全光線透過率が4 2%であり、実施例3より良好な染色性を示した。

#### 【0094】(4)反射防止膜の形成

上記方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と 同様の方法で反射防止膜を施した。以上により得られた 合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価 試験を行い、結果を表1に示した。

#### 【0095】(実施例5)

#### (1)コーティング組成物の調製

撹拌装置を備えたフラスコ中に、メチルセロソルブ68.18g、ケーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.12g、ケーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン27.58gを撹拌しつつ順に加え、その後、0.05規定塩酸水8.41gを加え30分間撹拌した。続いて、前記実施例3で用いたと同じメタノール分散二酸化チタンー二酸化ジルコニウムー二酸化ケイ

累複合微粒子ゾル50.05g、メタノール分散酸化錫一酸化タングステン複合微粒子ゾル(固形分濃度30重 量%、トリエチルアミン処理品)27.68g、シリコン系界面活性剤(日本ユニカー(株)製、商品名"L-7001")0.04g、をこの順で添加し充分攪拌した後、0℃で24時間放置し熟成を行いコーティング組成物を得た。

#### 【0096】(2)硬化被膜の形成

実施例1で得られたと同じ含硫ウレタン系樹脂レンズ基材を5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、上記(1)で調製したコーティング液を用い引き上げ速度12cm/分の条件でディッピング法により途布を行った。途布後、120℃で3時間硬化し硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜

【0100】14.28gを撹拌しつつ順に加え、その後0.05規定塩酸水8.65gを加え30分間撹拌した。続いて、前記実施例1で用いたと同じメタノール分散二酸化チタンー二酸化ジルコニウムー二酸化ケイ素複合微粒子ゾル63.98g及びグリセリンジグリシジルエーテル(長瀬産業(株)製、商品名"デナコールEX-313")10.66g、シリコン系界面活性剤(日本ユニカー(株)製、商品名"L-7001")0.04g、硬化触媒としてアルミニウムアセチルアセトネート0.75gをこの順で添加し充分撹拌した後、0℃で24時間放置し熱成を行いコーティング組成物を得た。【0101】(2)硬化被膜の形成

実施例1で得られたと同じ含硫ウレタン系樹脂レンズ基材を5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に5分間浸潤し、洗浄・乾燥した後、上記(1)で調製したコーティング液を用い引き上げ速度15cm/分の条件でディッピング法により塗布を行った。塗布後、120℃で3時間硬化し硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は、2.3μmであった。尚、このレンズを実施例3と同様の染色剤を用いて染色を行ったところ全光線透過率が49%であり、良好な染色性を示した。

## 【0102】(3)反射防止膜の形成

上記方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と 同様の方法で反射防止膜を施した。以上により得られた 合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価 試験を行い、結果を表1に示した。

### 【0103】(比較例1)

#### (1)プラスチックレンズ基材の作製

4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジチオール87g、m-キシリレンジイソシアネート94g、ジブチルスズジラウレート0.02g、内部離型剤0.15g、2-(5-メチル-2-ヒドロキシ

厚は、2.2μmであった。

【0097】(3)反射防止膜の形成

上記方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と 同様の方法で反射防止膜を施した。以上により得られた 合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価 試験を行い、結果を表1に示した。

【0098】(実施例6)

(1)コーティング組成物の調製

撹拌装置を備えたフラスコ中に、メチルセロソルブ92.94g、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン20.55g、下記構造式で表される有機ケイ素化合物

[0099]

【化24】

フェニル)ベンゾトリアゾール〇. 09gを混合し、充分に撹拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、ガラス型とテープよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後ガラス型とテープを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズを得た。得られたレンズは屈折率1.66、アッベ数33であった。

#### 【0104】(2)硬化被膜の形成

上記方法で作製した含硫ウレタン系樹脂レンズを5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、実施例1で調整したコーティング液を用い、実施例1と同様の方法で塗布及び硬化を行った。尚、得られた被膜の膜厚は、2.3μmであった。

# 【0105】(3)反射防止膜の形成

上記の方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1 と同様の方法で反射防止膜を設けた。以上により得られ た合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評 価試験を行い、結果を表1に示した。

【0106】(比較例2)

### (1)コーティング組成物の調製

撹拌装置を備えたフラスコ中に、エチルセロソルブ4 1.15g、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシ ラン38.44g、テトラメトキシシラン4.13gを 撹拌しつつ順に加え、その後0.05規定塩酸水12. 90gを加え30分間撹拌した。続いて前記実施例1で 用いたと同じシリコン系界面活性剤を0.04gさらに メチルセロソルブ分散二酸化チタン一二酸化セリウムー 二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(TiO₂/CeO₂/SiO ₂=68/17/15(重量比)、固形分濃度20.5重 量%、テトラメトキシシラン処理品)103.39g添 加し充分撹拌した後、0℃で24時間放置し熟成を行い

# コーティング組成物を得た。

# 【0107】(2)硬化被膜の形成

前記実施例1で作製したと同じ含硫ウレタン系樹脂レンズを5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、(1)で調整したコーティング液を用い、スピンコート法による塗布を行った。尚スピンコート時の塗布条件及び硬化条件は実施例1と同様にして行った。得られた被膜の膜厚は2.2μmであ

#### った。

# 【0108】(3)反射防止膜の形成

上記の方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1 と同様の方法で反射防止膜を設けた。以上により得られ た合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評 価試験を行い、結果を表1に示した。

[0109]

【表1】

	①外鞭	②透過率	③干涉續	<b>④耐热伤性</b>	<b>⑥密</b>	<b>⑤耐候性</b>			⑦耐熱性
		(%)				外観	透過部	密着性	
実施例1	無色透明	98.5	0	A	100	無色透明	98. 1	100	Α
実施例 2	無色透明	98.5	0	А	100	無色透明	98.0	100	A
実施例3	無色透明	98. 5	0	A	100	無色透明	98. 2	100	Α
実施例4	無色透明	98. 5	0	Α	100	無色透明	98.0	100	A
実施例 5	無色透明	98.5	0	А	100	無色透明	98. 1	100	Α
実施例6	無色透明	98.5	0	Α	100	無色透明	98. 1	100	A
比較例1	無色透明	98. 5	0	Α	100	無色透明	98. 2	100	С
比較例2	若干黄変	98.5	0	А	100	黄変	93. 2	100	В

# [0110]

【発明の効果】本発明により、基材レンズと被膜の屈折 率差に起因する干渉締のない外観に優れた硬化膜付きプ ラスチックレンズを得ることがでる。さらに従来の薄型 プラスチックレンズに比べ特に耐熱性及び耐候性に優れた硬化膜付き薄型眼鏡用プラスチックレンズを提供する ことができる。